

関連出願の相互参照

この出願は、米国特許法第111条(b)の規定により2002
5 年11月25日に出願された米国仮出願第60/428,716号
、2002年12月30日に提出された米国仮出願第60/436
、640号、および2002年12月30日に提出された米国仮出
願第60/436,641号に基づく米国特許法第119条(e)
(1)の規定による優先権を主張する米国特許法第111条(a)
10 の規定による出願である。

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は、リン化硼素系半導体発光素子及びその製造方法に関す
15 る。より詳しくは、本発明は、順方向電圧或いは閾値が低く、耐逆
方向電圧に優れ、発光強度が高く、長期通電による発光強度の低下
も少ないリン化硼素系半導体発光素子に関する。さらに、本発明は
、そのリン化硼素系半導体発光素子の製造方法およびそのリン化硼
素系半導体発光素子からなる発光ダイオードに関する。

20

2. 先行技術の詳細

従来より、III族窒化物半導体は、発光ダイオード（英略称：
LED）或いはレーザダイオード（英略称：LD）等の窒化物半導
体素子を構成するために利用されている。例えば、赤崎 勇編著、
25 「III族窒化物半導体」、1999年12月8日、初版、（株）
培風館、13章及び14章（以下「非特許文献1」という。）参照
。結晶基板上に積層されたIII族窒化物半導体層の積層構造体か

ら作製されている従来の一般的な化合物半導体LEDの断面構造を
 図1に例示する。実用化に至っているIII族窒化物半導体LED
 にあって、基板101には、サファイア($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶)や
 炭化珪素(化学式: SiC)単結晶がもっぱら利用されている。基
 5 板101表面上には、発光層103への発光及びキャリアの「閉じ
 込め」を期すための下部クラッド層102が設けられている。下部
 クラッド層102は、発光層103を構成する材料よりも禁止帯の
 広いIII族窒化物半導体、例えば、n形の窒化アルミニウム・ガ
 リウム(化学式: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$: $0 \leq x \leq 1$)から構成されるの
 10 が通例となっている。例えば、非特許文献1参照。下部クラッド層
 102上には発光層103が積層される。発光層103は、所望の
 発光波長が得られる様に構成元素の組成比を調整したIII族窒化
 物半導体層から構成されている。例えば、適宜選択されたインジウ
 ム(元素記号: In)の組成比を有するn形の窒化ガリウム・イン
 15 ジウム(化学式: $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$: $0 \leq x \leq 1$)が一般的な発光層
 103の構成材料となっている。例えば、特公昭55-3834号
 公報参照。発光層103上には、「閉じ込め」作用を発揮させるた
 めの、下部クラッド層102とは反対の伝導形のIII族窒化物半
 導体から成る上部クラッド層106が設けられている。

20 発光スペクトルの半値幅が狭く、単色性に優れる発光を得るため
 に、発光層103を量子井戸構造とするのは既知である。例えば、
 特開2000-133884号公報参照。量子井戸構造にあって、
 井戸(well)層103aはn形 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)
 から構成するのが一般化している。一方、井戸層103a内に発光
 25 及びキャリアを「閉じ込める」ために井戸層103aに接合して設
 ける障壁(barrier)層103bは、井戸層103aよりも
 禁止幅の大きなIII族窒化物半導体から構成されている。例えば

、 $Al_xGa_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) から構成するのが好例である。特

開 2000-133884 号公報参照。発光層 103 を構成する量子井戸構造には、数量的に唯一の井戸層 103a を含む単一量子井戸（英略称：SQW）構造がある。また、井戸層 103a と障壁層 103b との接合対を周期的に反復して積層させた複数の井戸層 103a を備えた多重量子井戸（英略称：MQW）構造とが知られている。因みに、図 1 には、発光層 103 は、井戸層 103a と障壁層 103b との接合対を 3 周期に反復して積層して構成した MQW 構造の発光層 103 を例示してある。

上記の如くの従来の LED 用途の積層構造体 11 は、基板 101 側に n 形伝導層（具体的には、下部クラッド層 102）を、表面側に上部クラッド層 106 をなす p 形の伝導層を設けている配置上の構成から、p-サイドアップ型と称されている。III 族窒化物半導体 LED にあって極く一般的となっている p-サイドアップ型の

LED 10 は、p 形の上部クラッド層 106 の表面に直接、接触させて p 形オーミック電極 107 を形成して構成されている。接触抵抗の低い p 形オーミック電極 107 を形成するためには、p 形上部クラッド層 106 を導電性の良好な p 形伝導層から構成する必要がある。p 形上部クラッド層 106 は従来よりマグネシウム（元素記

号：Mg）を添加（doping）した GaN 層から構成するのが一般的である。非特許文献 1 参照。しかしながら、気相成長手段に依り形成される Mg 添加 GaN 層は、アズ・グロウン（as-grown）状態では高抵抗であり、このため、p 形層となすために気相成長後に於いて、熱処理或いは真空中での電子線照射処理を及ぼ

す等の煩雑な操作が要求されている。例えば、特開昭 53-20882 号公報、および赤崎 勇編著、「III-V 族化合物半導体」、1994 年 5 月 20 日、初版、（株）培風館、13 章参照。更に

は、上部クラッド層 106 の表面に設けられた禁止帯幅の小さな砒化窒化ガリウム（化学式： $GaAsN$ ）混晶層を設け、同層に接触させてオーミック電極を設ける技術も開示されている。例えば、特開平 11-40890 号公報参照。

- 5 また、III-V 族化合物半導体の一つとして、単量体のリン化硼素（化学式： BP ）が知られている。ピー・ポッパー（P. POPPER）著、“Boron Phosphide, a III-V Compound of Zinc-Blende Structure”、（英国）、ネイチャー（Nature）、1957 年 5 月 25 日、4569 号、p. 1075 参照。リン化硼素は、発光をもたらす放射再結合の効率が比較的低い間接遷移型の半導体である。ケイ・ジーガー（K. Seeger）著、山本 恵一外訳、「物理学叢書 61、セミコンダクターの物理学（下）」、第 1 刷、（株）吉岡書店、1991 年 6 月 25 日、p. 507 参照。そのため、従来より、リン化硼素結晶層は、半導体発光素子或いは受光素子の活性層ではなく、他の機能層として利用されてきた。例えば、n 形の伝導を呈するリン化硼素結晶層（n 形リン化硼素結晶層）は、ヘテロバイポーラトランジスタ（HBT）の n 形エミッタ（emitter）層や、pn 接合型珪素（Si）太陽電池の太陽光を透光させるための窓（window）層等として利用されている。タカオ タケナカ（Takeo Takenaka）著、“Diffusion Layers Formed in Si Substrates during the Epitaxial Growth of BP and Application to Devices”、（米国）、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティ（Journal of Electrochemical Society）、1978 年 4 月、第 125 巻、第 4 号、p. 633-637 参照。
- 10
- 15
- 20
- 25 III-V 族化合物半導体の一種である単量体のリン化硼素（化学式： BP ）では、マグネシウム（Mg）のドーピングに依り、p 形結晶層が得られるとされている。例えば、特開平 2-28838

8号公報参照。また、p形リン化硼素結晶層を利用して発光素子を形成するに際しては、p形オーミック電極は金・亜鉛（Au・Zn）合金から構成されている。例えば、特開平10-242569号公報参照。従来技術に依るp形リン化硼素結晶層は、例えば、有機金属化学的気相堆積法（MOCVD）手段により、850℃～1150℃の高温で形成されている。例えば、特開平2-288388号公報参照。一方で、上記の様な量子井戸構造の井戸層をなすn形 $Ga_xIn_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）の実用的な気相成長温度は600℃～850℃と低温となっている（例えば、特開平6-260680号公報参照）。そもそも薄層である井戸層のn形 $Ga_xIn_{1-x}N$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）からのインジウム（In）の揮散を抑制して、目標とするインジウム組成の井戸層を安定してもたらすためである。

ところで、単量体リン化硼素では、電子に比較して正孔（hole）の有効質量が小さいため、n形よりもp形の伝導層が得られ易いとされている。特開平2-288388号公報参照。これとは逆に、 $Al_xGa_yIn_zN$ （ $0 \leq x, y, z \leq 1, x + y + z = 1$ ）等のIII族窒化物半導体では、n形伝導層がより容易に形成され、低抵抗のp形伝導層をas-grown状態で得るのが困難な傾向にある。

従来技術にあつては、III族窒化物半導体層等の下地上に、低抵抗のp形リン化硼素結晶層を安定して形成することが困難であつた。p形の伝導を呈するリン化硼素結晶層（p形リン化硼素結晶層）の形成方法としては、例えば、ジボラン（分子式： B_2H_6 ）とホスフィン（分子式： PH_3 ）を原料とするハイドライド気相成長（hydride VPE）法が知られている。庄野 克房著、「半導体技術（上）」、9刷、（財）東京大学出版局、1992年6月25日、p. 76～77参照。ハイドライド法では、気相成長領域

に供給する硼素原料に対するリン原料の濃度比率、所謂 V / I I I 比率を低比率に設定すれば、p 形リン化硼素結晶層が形成されるとされている。同上参照。しかしながら、かかる技術では、V / I I I 比率を低比率に設定する必要があるため、半導体の性質を呈しない高抵抗の B_nP (7 ≤ n ≤ 10) の如くの硼素多量体が生成されてしまい、低抵抗の p 形リン化硼素結晶層を安定して得られ難いこととなっている。同上参照。

このように従来技術にあつては、下地によらず、低抵抗の p 形リン化硼素結晶層を安定して形成することが困難な傾向にある。さらに、従来技術においては、p 形リン化硼素結晶層を形成する下地として利用されていたのは主に珪素 (S i、シリコン) 単結晶であり (同上参照)、珪素単結晶以外の下地結晶上、例えば、n 形 I I I 族窒化物半導体層上に、低抵抗の p 形リン化硼素結晶層を安定して形成する技術は全く報告されていない。

15

発明の要旨

順方向電圧 (V f) または閾値 (V t h) 電圧の低減された発光素子を得るには、低い接触抵抗のオーミック電極を形成する技術も重要である。p-サイドアップ型の発光素子にあつては、特に、p 形オーミック電極を如何に低抵抗の p 形伝導層に接触させて形成するかが肝要となっている。これには、低抵抗の p 形伝導層となすために煩雑な操作を必要とする従来の I I I 族窒化物半導体層に代替して、上記のマグネシウム (M g) を添加した p 形リン化硼素半導体結晶層から p 形上部クラッド層を形成する手段も一つの得策と想到され得る。一例として挙げれば、薄膜層を積層させてなる量子井戸構造の発光層上に、マグネシウム (M g) を添加してなる p 形リン化硼素結晶層を上部クラッド層として設け、更に、上部クラッド

25

層に接触させて p 形オーミック電極を形成して p サイドアップ型発
光素子を形成する手法がある。

しかしながら、上記の従来の技術例に見られる如く、量子井戸構
造の発光層を構成する井戸層と p 形リン化硼素層とでは、好適な気
相成長温度が大幅に相違している。このため、高温で p 形リン化硼
素層を気相成長させる際に、井戸層をなす含インジウム窒化物半導
体層のインジウム組成比に変動を誘因する結果を招いている。イン
ジウム組成比の変動は、一般にインジウム組成比の減少として現れ
、井戸層内に於ける量子準位を不安定に変化させる要因となってい
る。これに因り、所望の波長の単色性に優れる発光をもたらすリン
化硼素系半導体発光素子を安定して得るに支障を来している。また
、障壁層、例えば、GaN からなる障壁層と井戸層間での接合障壁
差が小となるため、光及びキャリアの「閉じ込め」効果が十分に発
揮されず、従って、高強度の発光を呈するリン化硼素系半導体発光
素子を提供するに支障となっている。

III 族窒化物半導体の薄膜層から構成される量子井戸構造から
なる発光層上に、形成が容易な p 形リン化硼素半導体層を単純に設
けたところで、電気的特性或いは発光特性を良好とするリン化硼素
系半導体発光素子が安定して得られる現状ではない。これは、一重
に III 族窒化物半導体からなる量子井戸構造の n 形発光層と p 形
リン化硼素半導体層からなる pn 接合構造の形成にあつて、それを
好適に形成する技術が明確となっていないからである。特に、量子
井戸構造を構成する障壁層及び井戸層共々、数十ナノメートル（単位
：nm）或いは数 nm 程度の層厚の薄膜層であるため、これらの薄
膜層の熱的変質を抑制しつつ、p 形リン化硼素半導体層を上部クラ
ッド層として接合させる技術が求められている。

上記課題を解決するため、本発明は次の構成から成る。

(1) 導電性または高抵抗の単結晶基板の表面上に、順次、n形の化合物半導体からなるn形下部クラッド層と、n形のIII族窒化物半導体からなるn形発光層と、該発光層上に設けたp形のリン化硼素系半導体からなるp形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を備え、該p形上部クラッド層に接触させてp形電極とが形成されてなるリン化硼素系半導体発光素子に於いて、p形上部クラッド層が、該n形発光層との中間に設けた、リン化硼素系半導体から成る非晶質層を介して設けられている、ことを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子。

10 (2) 非晶質層が、n形発光層に接する第1の非晶質層と、該第1の非晶質層より高いキャリア濃度のp形リン化硼素系半導体からなりp形上部クラッド層に接する第2の非晶質層を含む多層構造を有する、ことを特徴とする上記(1)に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

15 (3) 第1の非晶質層が、n形発光層よりも低温で成長されたリン化硼素系半導体から構成されている、ことを特徴とする上記(2)に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

(4) 第1の非晶質層が、層厚を2nm以上で50nm以下とする、アンドープのリン化硼素から構成されている、ことを特徴とする上記(2)に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

(5) 第2の非晶質層が、該第1の非晶質層よりも高温で成長されたp形のリン化硼素系半導体から構成されている、ことを特徴とする上記(2)又は(3)に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

25 (6) 第2の非晶質層が、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ層厚を2nm以上で450nm以下とする、アンドープで非晶質のp形リン

化硼素から構成されている、ことを特徴とする上記（２）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（７） p 形上部クラッド層が、転位密度を、該 n 形発光層を成す I I I 族窒化物半導体の転位密度以下とする p 形リン化硼素系半導体から構成されている、ことを特徴とする上記（１）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（８） p 形上部クラッド層が、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ室温での抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする、アンドープで多結晶の p 形リン化硼素から構成されている、ことを特徴とする上記（１）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（９） p 形上部クラッド層に設ける p 形電極が、p 形上部クラッド層を成す p 形リン化硼素系半導体と非オーミック接触性を成す材料から構成された、p 形上部クラッド層の表面に接触する底面電極と、該底面電極に電氣的に接触し、且つ p 形上部クラッド層の表面とも接触する様に延在させた、p 形リン化硼素系半導体にオーミック接触する p 形オーミック電極とから構成されている、ことを特徴とする上記（１）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（１０） p 形オーミック電極が、該底面電極が形成されていない p 形上部クラッド層の表面上に帯状電極として延在させて設けられている、ことを特徴とする上記（９）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（１１） 底面電極が、金・錫（Au・Sn）合金又は金・珪素（Au・Si）合金から構成されている、ことを特徴とする上記（９）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（１２） 底面電極が、チタン（Ti）から構成されている、こと

を特徴とする上記（９）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（１３）ｐ形オーミック電極が、金・ベリリウム（Au・Be）合金又は金・亜鉛（Au・Zn）合金から構成されている、ことを特徴とする上記（９）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

５ （１４）ｐ形オーミック電極が、ニッケル（Ni）又はその化合物から構成されている、ことを特徴とする上記（９）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（１５）ｐ形オーミック電極と底面電極との中間に、遷移金属からなる中間層が設けられている、ことを特徴とする上記（９）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（１６）中間層がモリブデン（Mo）又は白金（Pt）から構成されている、ことを特徴とする上記（１５）に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

（１７）導電性または高抵抗の単結晶基板の表面上に、順次、
 15 形の化合物半導体からなるｎ形下部クラッド層と、ｎ形のⅢⅢⅢ族窒化物半導体からなるｎ形発光層と、該発光層上に設けたｐ形のリン化硼素系半導体からなるｐ形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を形成し、該ｐ形上部クラッド層に接触させて
 20 ｐ形のオーミック電極を形成するリン化硼素系半導体発光素子の製造方法に於いて、ｎ形発光層上に、気相成長手段に依り設けた、リン化硼素系半導体から成る非晶質層を介してｐ形のリン化硼素系半導体層からなるｐ形上部クラッド層を気相成長手段に依り形成する、ことを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

（１８）導電性または高抵抗の単結晶基板の表面上に、順次、
 25 形の化合物半導体からなるｎ形下部クラッド層と、ｎ形のⅢⅢⅢ族窒化物半導体からなるｎ形発光層と、該発光層上に設けたｐ形のリン化硼素系半導体からなるｐ形上部クラッド層とから構成される異

種接合構造の発光部を形成し、該 p 形上部クラッド層に接触させて

p 形のオーミック電極を形成するリン化硼素系半導体発光素子の製造方法に於いて、n 形発光層上に、気相成長手段に依り設けた、リン化硼素系半導体から成る第 1 の非晶質層を形成し、第 1 の非晶質層に接合して第 1 の非晶質層より高いキャリア濃度の非晶質の p 形リン化硼素系半導体から成る第 2 の非晶質層を気相成長手段に依り形成し、第 2 の非晶質層に接合させて p 形のリン化硼素系半導体層からなる p 形上部クラッド層を気相成長手段に依り形成する、ことを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

(19) 第 1 の非晶質層を、気相成長領域に供給する硼素源とする硼素含有化合物とリン源とするリン含有化合物との濃度比率（所謂、V/I I I 比率）を 0.2 以上で 50 以下として、250℃を超え、750℃未満の温度に保持した該 n 形発光層上に気相成長手段に依り形成する、ことを特徴とする上記（18）に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

(20) 第 2 の非晶質層を、1000℃以上で1200℃以下の温度に保持された第 1 の非晶質層上に、第 1 の非晶質層を気相成長させる際の V/I I I 比率を超える V/I I I 比率で気相成長させる、ことを特徴とする上記（18）に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

(21) p 形上部クラッド層を、750℃以上で1200℃以下の温度で、V/I I I 比率を 600 以上で 2000 以下として気相成長させる、ことを特徴とする上記（17）又は（18）に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

(22) 第 1 の非晶質層及び第 2 の非晶質層並びに p 形上部クラッド層を、何れも、リン化硼素（BP）から構成する、ことを特徴とする上記（18）に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方

法。

(23) 上記(1)～(16)のいずれか1項に記載のリン化硼素系半導体発光素子からなる発光ダイオード。

5 図面の簡単な説明

図1は、従来のLEDの断面構造を示す模式図である。

図2は、実施例1に記載のLEDの断面構造を示す模式図である。

図3は、実施例2に記載のLEDの断面構造を示す模式図である。

図4は、図3に記載したLEDの模式平面図である。

図5は、実施例3に記載のLEDの断面構造を示す模式図である。

図6は、図5に記載したLEDの模式平面図である。

望ましい実施態様

本発明に係わるリン化硼素系半導体発光素子を作製するための積層構造体は、珪素(Si)単結晶(シリコン)、窒化ガリウム(GaN)やリン化ガリウム(GaP)等のIII-V族化合物半導体単結晶、サファイア(Al_2O_3 単結晶)等の酸化物単結晶を基板として形成する。p-サイドアップ型の積層構造体を導電性の単結晶基板上に設ける場合には、n形伝導性の基板を用いるのが好ましい。例えば、リン(P)添加n形珪素単結晶基板を利用できる。

単結晶基板の表面上には、n形下部クラッド層を設ける。n形下部クラッド層は、例えば、有機金属化学的気相堆積(MOCVD)法等の気相成長手段に依り堆積する。p-サイドアップ型の発光素子にあっては、単結晶基板と発光層との中間に配置する下部クラッ

ド層はn形の伝導を呈する、室温での抵抗率（＝比抵抗）を1オー
ム・センチメートル（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）以下とする低抵抗の導電層から形
成するのが望ましい。n形下部クラッド層はn形の化合物半導体か
らなり、例えば、n形窒化ガリウム等のIII-V族化合物半導体
5 から構成する。特に、抵抗率を0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 未満とする低抵抗の
n形リン化硼素はn形の下部クラッド層を構成するに好適に利用で
きる。

下部クラッド層上には、発光層を設ける。発光層は、n形のIII
I族窒化物半導体からなる。発光層は、気相成長手段を利用して積
10 層することができる。発光層は、所望の発光波長に相応する禁止帯
幅を有する半導体材料から構成する。例えば、青色帯域の光を放射
する発光層は、直接遷移型の窒化ガリウム・インジウム（組成式 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ ： $0 < X < 1$ ）や窒化リン化ガリウム（組成式 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ： $0 < Y < 1$ ）等から構成できる。インジウム（In）組成
15 比（＝1－X）またはリン（P）組成比（＝1－Y）を適宜、選択
すれば、紫外から近紫外帯域及び緑色帯域の発光をもたらす発光層
も構成できる。ウルツ鉱結晶型（Wurtzite）の例えば、窒
化ガリウム系混晶では、価電子帯のバンドの縮退構造からして、p
形よりもn形の伝導層がより簡易に得られる。従って、n形の $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ （ $0 \leq X \leq 1$ ）等のIII族窒化物半導体はn形の発光
20 層を構成するための材料として活用できる。

発光層は、好ましくは、井戸層と障壁層を備えた量子井戸構造の
発光層である。量子井戸構造にすると、発光スペクトルの半値幅が
狭く、単色性に優れる発光を得ることができる。量子井戸構造は、
25 数量的に唯一の井戸層を含む単一量子井戸（SQW）構造でも良い
し、井戸層と障壁層との接合対を周期的に反復して積層させた複数
の井戸層を備えた多重量子井戸（MQW）構造でもよい。

n形発光層上には、n形下部クラッド層とは反対の伝導形のp形上部クラッド層を設ける。p形上部クラッド層は、上記の価電子帯のバンド構造から低抵抗のp形導電層を簡便に得られ難いIII族窒化物半導体に代わって、p形のリン化硼素系半導体から構成する。
5。好ましくは、単量体のリン化硼素(BP)から構成する。特に、多結晶のリン化硼素から構成する。

p形のリン化硼素系半導体からなる上部クラッド層を、本発明では、発光層上のリン化硼素系半導体からなる非晶質層を介して形成することとする。

- 10 リン化硼素系半導体とは、硼素(元素記号:B)とリン(元素記号:P)とを含む立方晶閃亜鉛鉱結晶型のIII-V族化合物半導体である。例えば、 $B_{\alpha}Al_{\beta}Ga_{\gamma}In_{1-\alpha-\beta-\gamma}P_{1-\delta}As_{\delta}$ ($0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta < 1$)、また例えば、 $B_{\alpha}Al_{\beta}Ga_{\gamma}In_{1-\alpha-\beta-\gamma}P_{1-\delta}$
15 N_{δ} ($0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \beta < 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma \leq 1$ 、 $0 \leq \delta < 1$)がある。より具体的には、単量体のリン化硼素(BP)、リン化硼素・ガリウム・インジウム(組成式 $B_{\alpha}Ga_{\gamma}In_{1-\alpha-\gamma}P$: $0 < \alpha \leq 1$ 、 $0 \leq \gamma < 1$)、また、窒化リン化硼素(組成式 $BP_{1-\delta}N_{\delta}$: $0 \leq \delta < 1$)や砒化リン化硼素(組成式 $B_{\alpha}P_{1-\delta}As_{\delta}$)等の複数のV族元素を含む混晶である。特に、単量体のリン化硼素(BP)はリン化硼素系半導体混晶の基本的な構成要素であり、広禁止帯幅のBPを基材とすれば、禁止帯幅の広いリン化硼素系混晶を形成することができる。

- リン化硼素からなる非晶質層は、例えば、三塩化硼素(分子式:
25 BCl_3)や三塩化リン(分子式: PCl_3)を出発原料とするハロゲン(halogen)法(「日本結晶成長学会誌」、Vol. 24, No. 2 (1997)、150頁参照)に依り気相成長させら

れる。また、ボラン（分子式： BH_3 ）またはジボラン（分子式： B_2H_6 ）とホスフィン（分子式： PH_3 ）等を原料とするハイドライド法（J. Crystal Growth, 24/25（1974）、193～196頁参照）、並びに分子線エピタキシャル法（J. Solid State Chem., 133（1997）、269～272頁参照）で気相成長させられる。また、有機硼素化合物とリンの水素化合物を原料とする有機金属化学的気相堆積（MOCVD）法（Inst. Phys. Conf. Ser., No. 129（IOP Publishing Ltd.（UK、1993））、157～162頁参照）に依り気相成長させられる。

特に、MOCVD法はトリエチル硼素（分子式： $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ ）等の易分解性の物質を硼素源としているため、低温で非晶質層を気相成長させるに有利な成長手段となる。例えば、トリエチル硼素／ホスフィン（分子式： PH_3 ）／水素（ H_2 ）反応系常圧（略大気圧）或いは減圧MOCVD法に依り、250℃以上で1200℃以下として成長させる。1200℃を超える高温では、 B_{13}P_2 等の多量体のリン化硼素結晶（J. Am. Ceramic Soc., 47（1）（1964）、44～46頁参照）が形成され易くなり、単量体のリン化硼素からなる非晶質を安定して形成できない。750℃を超える高温では硼素とリンとを含む多結晶層が形成され易い傾向にあるが、この様な高温領域の成長では、硼素源に対しリン源の供給量、所謂、V／III比率を低くすると非晶質層を形成できる。例えば、上記の反応系を利用するMOCVD法にあって、V／III比率（＝ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B} / \text{PH}_3$ 供給濃度比率）を0.2以上で50以下の範囲の低比率とすると、比較的的高温領域に於いても非晶質層を安定して形成できる。

リン化硼素系半導体からなる非晶質層は、発光層を量子井戸構造

にする場合は、発光層を成す量子井戸構造の最も表面側の終端（最終端）の井戸層または障壁層の何れの層上にも設けられるが、最終端の障壁層に接合させて設ける積層構成が最も好ましい。井戸層に接合させて設けた最終端の障壁層は、井戸層の被膜層として、非晶質のリン化硼素系半導体層の気相成長時に於ける例えば、昇華に依る井戸層の消失を抑止するに効果的に作用する。障壁層または井戸層をなすⅢⅢ族窒化物半導体層の気相成長温度以下の低温に於いて、非晶質のリン化硼素系半導体層を設ける手法は、例えば、インジウム（In）等の凝縮に因る井戸層の熱的変性を防止する効果を有する。特に、井戸層の場合よりも低温で気相成長させることとすれば、井戸層と併せて障壁層の熱的変性をより回避するにも有効な手法となる。しかしながら、障壁層及び井戸層より低温での気相成長が好適とは云え、非晶質のリン化硼素系半導体層を形成するには上記した如く250℃未満の低温は、構成元素の原料の熱分解の効率の低さからして不適である。

なお、非晶質層の層厚は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）観察により実測することができ、形成された層が非晶質か否かは、電子線回折或いはX線回折の回折像により判定することができる。非晶質層の電子線回折像はハロー（halo）なものとなる。また、非晶質層を構成する硼素とリンとの化学量論的な組成比率は、例えば、オージェ（Auger）電子分光法等に基づく硼素元素とリン元素との定量分析値から求められる。

非晶質層は、単層構造でもよいが、2層またはそれ以上の多層構造であってもよい。多層構造の場合、以下、発光層に接する非晶質層を第1の非晶質層、上部クラッド層に接する非晶質層を第2の非晶質層と呼ぶ。

発光層と均一に密着する第1の非晶質層を形成するには、V/I

I I 比率を上記の範囲内に於いて比較的高比率に設定するのが適する。例えば、V / I I I 比率を 4 5 として形成する。V / I I I 比率を比較的に高比率として形成された非晶質のリン化硼素層はキャリア（正孔）濃度を $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする抵抗の高い層となる。換言すれば、発光層との密着性に優れる第 1 の非晶質層は、化学量論的な組成で硼素とリンを含む高抵抗層から好適に構成できる。

第 1 の非晶質層は、第 2 の非晶質層について「吸着サイト」を提供し、均一な気相成長を促進させる作用を有する。第 2 の非晶質層の均一な気相成長を促すためには、第 1 の非晶質層は、発光層の表面を充分に一様に被覆するに足る約 1 nm 以上、より好ましくは 2 nm 以上 50 nm 以下の層厚とするのが好ましい。一方、第 1 の非晶質層は、上記の様に比較的抵抗の高い層であるため、発光素子を駆動させる動作電流を好適に流通させるために、第 1 の非晶質層の層厚は 50 nm 以下とするのが好ましい。更に、第 1 の非晶質層の層厚は 5 nm ~ 20 nm の層厚とするのが好適である。第 1 の非晶質層の層厚は、成長領域への硼素原料の供給時間を調整して制御する。

上記の第 1 の非晶質層上に更に、上記の非晶質層よりも高温で気相成長されたリン化硼素系半導体から成る第 2 の非晶質層を設ける構成とすると、その上に a s - g r o w n 状態で低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層を簡便に得るに貢献できる。この様な室温で低抵抗の p 形リン化硼素系半導体単結晶層をもたらす第 2 の非晶質層は、リン原子等の第 V 族元素に対し化学量論的に硼素等の第 I I 族元素を富裕に含むリン化硼素系半導体層より好適に形成できる。当量的に硼素を富裕に含む第 2 の非晶質層は、その下方の第 1 の非晶質層を形成した温度より高温で好都合に形成できる。例えば

、発光層上に $350^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で第1の非晶質層を形成した後、 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で、低抵抗の p 形リン化硼素系半導体結晶層を *as-grown* で形成するための下地層となる第2の非晶質層を形成する手法がある。気相成長手段を5 変更して、これら双方の非晶質層を形成する手法もあるが、発光層上に設ける第1の非晶質層の形成に引き続き、p 形リン化硼素系半導体結晶層を得るための下地となる第2の非晶質層を形成する手法が簡易であり利便である。p 形リン化硼素系半導体結晶層の下地となる第2の非晶質層を比較的高温で形成するに際しては、発光層10 に接合させて設けた第1の非晶質層は、発光層の熱分解を抑制できる保護層としての作用を発揮する。

第1の非晶質層上には、p 形リン化硼素系半導体からなる第2の非晶質層を積層させる。第1の非晶質層の作用に依り、発光層との密着性が増強された第2の非晶質層は、p 形のリン化硼素結晶層をも15 たらす作用を有する。リン化硼素からなる第2の非晶質層も上記の如くの気相成長手段をもって形成できる。効果的に p 形の上部クラッド層をもたらしするために、第2の非晶質層は、硼素を化学量論的にリンより富裕に含む p 形の伝導を呈する非晶質のリン化硼素層から構成するのが望ましい。気相成長時の V/I I I 比率をより小と20 すれば、硼素をより富裕に含む非晶質のリン化硼素層を形成できる。また、化学当量的に硼素を富裕に含む程、キャリア（正孔）濃度は増加する。第2の非晶質層のキャリア濃度は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが好適である。対応して、室温のアクセプタ濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上で $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下25 とするのが好ましい。ドナー（*donor*）成分が過剰に存在するため、アクセプタ成分が電氣的に補償され、正孔濃度が上記の範囲の値より小となっている第2の非晶質層は概して高抵抗層であり

、例えば、順方向電圧 (V_f) の低いLEDを得る難を来す。逆に、上記の範囲の値より大である場合、第2の非晶質層の内部に過剰に存在するアクセプタ成分が発光層へと拡散、侵入して、発光層のn形キャリア (電子) を電氣的に補償して、発光層の抵抗を増加させる不都合を生ずる。

また、第1の非晶質層と共に、第2の非晶質層も不純物を故意に添加しない、所謂、アンドープ (undoped) のリン化硼素層から構成するのが好ましい。リン化硼素の非晶質層を気相成長させるに際し、不純物が非晶質層より発光層へ拡散して、発光層の抵抗に変動を及ぼすのを回避するためである。p形上部クラッド層をなすp形の伝導を呈する多結晶のリン化硼素層を形成するための下地層となる第2の非晶質層の層厚は2 nm以上で450 nm以下とするのが好ましい。2 nm未満の極薄膜では、第1の非晶質層の表面を万遍なく十分に均等に被覆するに至らず、従って、層厚やキャリア濃度の面内均一性に優れるp形上部クラッド層を得るに至らない。450 nmを超える層厚とすると硼素を富裕に含む非晶質層としたために、平坦な表面の非晶質層を得るに不都合となる。

第1の非晶質層と第2の非晶質層とは、好適な成膜温度が相違する。これは両層の機能の相違によるものである。以下、各層の形成工程について詳述する。

下地結晶の表面に接合して形成される第1の非晶質層は、下地結晶とp形リン化硼素結晶層との間の格子ミスマッチ (mismatch) を緩和するために設けられる層である。かかる層を形成することによって、下地結晶との密着性に優れ、且つミスフィット転位を殆ど含まないp形リン化硼素結晶層を形成することができる。

かかる機能を有する第1の非晶質層は、硼素含有化合物 (硼素原料) とリン含有化合物 (リン原料) とを気相成長領域に供給し、2

5.0℃超750℃未満の温度で気相成長させることにより形成できる。第1の非晶質層を250℃超750℃未満の温度で気相成長させるには、下地結晶を気相成長領域に配置した後、下地結晶を250℃超750℃未満の温度に加熱して、第1の非晶質層を気相成長させれば良い。なお、成膜温度（下地結晶の温度）が250℃以下では、硼素原料及びリン原料の熱分解が十分に進行せず、硼素とリンとを含む層が成膜されない恐れがあり、750℃以上では、形成される層が多結晶構造或いは単結晶構造となり、非晶質層が成膜されない恐れがある。

- 10 第1の非晶質層は、V/I I I比率を低比率として気相成長させると、効率良く形成できる。具体的には、上記の成膜温度で第1の非晶質層を安定して形成するには、V/I I I比率を好ましくは0.2以上50以下、より好ましくは2以上50以下とする。例えば、成膜法としてハロゲン気相成長法を採用し、原料として三臭化硼素（化学式： BBr_3 ）及び三塩化リン（化学式： PCl_3 ）を用いる場合、V/I I I比率は10程度とすることが好ましい。V/I I I比率を低くしすぎると、球状の硼素結晶体が集合した表面平坦性に欠けた層が形成される場合があり、後に形成するp形リン化硼素結晶層の表面平坦性の低下を招く恐れがある。一方、V/I I I比率を50超の高比率とすると、多結晶層が形成される場合があり、安定して第1の非晶質層を形成することができない恐れがある。

- 25 本発明において、第1の非晶質層は、硼素原子とリン原子のうち、硼素原子を化学量論的に富裕に含むp形伝導層とすることが好ましいが、これは以下の理由による。後述するように、p形リン化硼素結晶層を安定して得るために、第2の非晶質層はp形伝導層であることが好ましい。そして、第2の非晶質層は第1の非晶質層の性質を受け継いで成長するため、p形伝導層である第2の非晶質層を

得るためには、第1の非晶質層をp形伝導層とすることが好ましいからである。

- 第1の非晶質層の層厚は、2 nm以上50 nm以下とすることが好ましい。第1の非晶質層の層厚が2 nm未満では、下地結晶の被堆積面の表面を充分にかつ均等に被覆できない恐れがある。その結果、熱膨張率の差異等に因る歪を均等に緩和するに至らず、下地結晶からのp形リン化硼素結晶層の剥離を招く恐れがある。第1の非晶質層の層厚が2 nm以上であれば、下地結晶の表面を一様に被覆することができ、かかる問題は生じない。また、第1の非晶質層は、第1の非晶質層を形成する際の下地結晶の熱分解を抑制する表面保護層としての機能も有するが、層厚を2 nm以上と厚くすることにより、かかる機能が安定して発現される。これは特に、下地結晶として、V族元素の揮散等により熱分解が生じやすいIII族窒化物半導体等を用いる場合や、第1の非晶質層の成膜温度を高温とする場合に重要である。なお、第1の非晶質層の層厚を厚くする程、下地結晶の表面保護層としての機能が効果的に発現されることは言うまでもない。一方、層厚が50 nm超では、第1の非晶質層の内部に単結晶粒が生成されたり、多結晶層が生成される恐れがあるため、好ましくはない。
- 第2の非晶質層は、p形リン化硼素結晶層をもたらすための被堆積層として機能する層であり、この層を形成することによって、p形リン化硼素結晶層を容易にかつ安定して形成することができる。また、第2の非晶質層は、第2の非晶質層の気相成長時における第1の非晶質層の熱分解を抑制する保護層としての作用も奏する。
- 第2の非晶質層は、第1の非晶質層と同様、硼素含有化合物（硼素原料）とリン含有化合物（リン原料）とを気相成長領域に供給し、気相成長させることにより形成できる。第2の非晶質層の気相成

長法としては、第1の非晶質層形成時に採用したのと同じの気相成長法を採用しても良いし、異なる気相成長法を採用しても良いが、生産効率等の観点からは前者が好ましい。なお、異なる気相成長法を採用する場合には、例えば、ジボラン (B_2H_6) / ホスフィン (PH_3) / 水素 (H_2) 系ハイドライド法で第1の非晶質層を成長させた後、MOCVD気相成長法で第2の非晶質層を形成するなど、適宜組み合わせを選定すればよい。

本発明では、第2の非晶質層を、硼素原子とリン原子のうち、硼素原子を化学量論的に富裕とする組成により構成することが好ましい。かかる第2の非晶質層を形成することによって、その上に、p形リン化硼素結晶層を安定して形成することができる。化学量論的な組成では、硼素原子数とリン原子数の比率が1:1の時に等量であるが、例えば、リン化硼素からなる第2の非晶質層を形成する場合、硼素原子数がリン原子数に比較して、0.5~1.0%程度多くなるように成膜することが好ましい。

第2の非晶質層の成膜温度は、1000℃以上1200℃以下とすることが好ましい。かかる温度で成膜することによって、化学量論的に硼素を富裕とする第2の非晶質層を安定して形成することができる。なお、下地結晶上には第1の非晶質層がすでに形成されているので、第1の非晶質層が表面保護層として機能し、1000℃以上の高温で第2の非晶質層を成膜しても、下地結晶の熱分解は抑制される。

第2の非晶質層を成膜する際の好適なV/I/I比率は、第1の非晶質層と同様、2以上50以下であるが、第2の非晶質層の好適な成膜温度は第1の非晶質層よりも高温であるため、第1の非晶質層形成時よりも大きなV/I/I比率で成膜を行うことが好ましい。第1の非晶質層形成時よりも大きなV/I/I比率で成膜を行う

には、例えば、硼素原料（ⅢⅢⅢ族原料）の気相成長領域への供給量を第1の非晶質層形成時と同等としつつ、リン原料（Ⅴ族原料）の供給量を増加させ、より大きなV／ⅢⅢⅢ比率として、第2の非晶質層を成膜すれば良い。第2の非晶質層を成膜する際に、前記範囲内でV／ⅢⅢⅢ比率を高く設定する程、表面平坦性に優れた第2の非晶質層を形成することができ、好適である。また、V／ⅢⅢⅢ比率を高く設定する程、第2の非晶質層を気相成長させる際に、第1の非晶質層を構成する硼素及びリン等の揮散を抑止する効果も得られる。

- 10 第1の非晶質層と同じく、第2の非晶質層の好適な層厚は2 nm以上50 nm以下である。特に、下地結晶をn形ⅢⅢⅢ族窒化物半導体とし、pn接合型発光部を有する化合物半導体発光素子のpn接合構造を構成するにあたっては、第1及び第2の非晶質層の層厚の合計を100 nm以下とすることが好ましい。第1、第2の非晶質層のうち少なくとも第2の非晶質層が、硼素を化学量論的に富裕に含む組成を有するため、第1、第2の非晶質層の存在による素子動作電流の発光部への流通の妨げがある程度抑制されるものの、第1、第2の非晶質層がπ形のp形層である場合などには、これらの層厚の合計を100 nm超とすると、第1、第2の非晶質層の存在による素子動作電流の発光部への流通の妨げが大きくなってしまいうからである。

- 25 第2の非晶質層上には、p形リン化硼素からなるp形上部クラッド層を設ける。上部クラッド層も第1及び第2の非晶質層と同じく上記の気相成長手段に依り形成できる。上部クラッド層をなすp形リン化硼素層は、良好なオーミック特性のp形電極を形成するために、抵抗率を小とする低抵抗の導電層から構成するのが好ましい。特に、室温での抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする、多結晶でアン

- ドープの p 形リン化硼素から構成するのを好ましいとする。このような低抵抗の p 形導電層からなる上部クラッド層は、p 形オーミック電極形成用のコンタクト層として利用できる。抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする p 形上部クラッド層は、室温でのアクセプタ濃度を
- 5 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする第 2 の非晶質のリン化硼素層を下地層として形成するのが前提である。p 形上部クラッド層をなす多結晶層は、下地層をなす非晶質のリン化硼素層の p 形伝導性を受け継いで成長する。
- 10 硼素を富裕に含み、リンを不足としている第 2 の非晶質層の量論的な過不足状態は、上部クラッド層を成す多結晶のリン化硼素層にそのまま波及する。このため、第 2 の非晶質層の電気的性質がそのまま反映され、上部クラッド層は p 形の伝導を呈する多結晶層から構成されるものとなる。p 形導電層であり、更に、上記の様な低抵抗率の p 形リン化硼素を形成するには、第 2 の非晶質層と同一の V / I I I 比率で低抵抗の p 形リン化硼素を形成するには、第 2 の非晶質層の場合以上の高温で、但し、 1200°C 以下の高温で形成するのが得策である。また、第 2 の非晶質層と同一の V / I I I 比率を上記の好適な範囲で低比率とする程、*as-grown* で抵抗率
- 15 の低い p 形多結晶層を得るに優位である。上部クラッド層を構成する多結晶の p 形リン化硼素層の室温でのキャリア濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ とするのが好適である。 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 未満の低いキャリア濃度では、室温の移動度が向上するとは云え、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の低抵抗率の p 形伝導層を得るに至らない
- 20 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を超える高キャリア濃度では、発光層からの発光が吸収される度合いが増し、高発光強度の LED を得るに不都合となる。また、室温でのアクセプタ濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、
- 25

$4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とするのが好適である。アクセプタ濃度が $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ を越える多量であると、乱雑な表面のリン化硼素多結晶層が帰結されるため、後述するオーミック電極を設けるに支障をきたすために好ましくない。

- 5 LED 或いは面発光型 LED 等の発光層からの発光を鉛直上方の外部に取り出す p-サイドアップ型発光素子にあって、p 形上部クラッド層は発光層からの発光を高効率で外部に透過できる多結晶でアンドープの p 形リン化硼素から構成するのが好ましい。発光を外部へ透過する能力（透過率で表せる）は、p 形上部クラッド層の層厚
- 10 の増加と共に指数関数的に減少する。従って、上記の好適なキャリア濃度を有する p 形上部クラッド層の層厚は最大でも $5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ($= 5 \mu\text{m}$) 以下とすると、透過率に優れる p 形上部クラッド層を形成できる。p 形上部クラッド層を多結晶層から構成すると、発光層の構成材料との格子ミスマッチに起因する歪を吸収するに効果
- 15 的となり、厚い多結晶層を用いても発光層へ印可される歪を低減できる。このため、歪の印可に因る発光層からの発光波長の不安定な変動を防止するに効果を上げられる。一方、面状 LED にあって、p 形上部クラッド層は下方の発光層に広範囲に素子を駆動するための順方向電流を流通させる必要があることから、p 形上部クラッド
- 20 層の層厚は、 50 nm 以上とするのが好ましい。

例えば、キャリア濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とし、層厚を $1 \mu\text{m}$ とする多結晶の p 形リン化硼素層を利用すれば、波長 450 nm の青色光に対し、 40% の透過率を超える窓層を兼用する上部クラッド層を形成できる。 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の抵抗率を維持しつつ、キャ

- 25 リア濃度がより低く、層厚もより薄い多結晶の p 形リン化硼素層を用いれば、更に透過率の高い p 形上部クラッド層を構成できる。p-サイドアップ型の窒化物半導体 LED では、上部クラッド層をな

す p 形 I I I 族窒化物半導体層の抵抗率が高く、順方向電流を発光層の全面に均等に拡散する作用を十分に発揮できない。このため、従来の I I I 族窒化物半導体 L E D にあつては、p 形クラッド層上に順方向電流を平面的に拡散させるためのニッケル（元素記号：N i）等の透光性の電極を敷設するのが一般的となっている。しかしながら、この様な金属膜或いは金属酸化物に因り発光が吸収されるため、発光の透過率は 4 0 % 未満に留まっている。本発明の構成に依れば、順方向電流を拡散させるための透光性電極を敢えて敷設する必要も無く発光の外部への透過率に優れる p 形上部クラッド層を構成でき、簡便に発光素子を提供できる利点がある。

リン化硼素系半導体からなる非晶質層を介在させると、低抵抗の p 形リン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層が形成できるに加えて、転位密度の小さな良質のリン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層を形成するに効果を上げられる。格子整合性に欠ける結晶基板上に形成された発光層にあつて、発光層の内部を貫通する転位の密度は大凡、約 10^{10} cm^{-2} を越える大きなものとなっている。本発明に係わる発光層に接合させて設けるリン化硼素系半導体から成る非晶質層は、この高密度で存在する転位の p 形リン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層への侵入を、発光層との接合界面で阻止する機能を有する。このため、リン化硼素系半導体から成る非晶質層を介在させることに依り、a s - g r o w n で p 形の伝導を呈し、且つ転位密度を $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 以下とする結晶性に優れる低抵抗のリン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層がもたらされる。この様な低転位密度で尚且つ、低抵抗の p 形リン化硼素系半導体層は、転位を介して素子駆動電流の局所的な漏洩に因る耐圧不良を防止するに寄与できる p 形クラッド層を構成するに優位に利用できる。

p 形リン化硼素系半導体からなる上部 p 形クラッド層の成膜温度としては、1000℃以上1200℃以下が好ましい。成膜温度が1200℃超では、 $B_{13}P_2$ 等の多量体が生成される恐れがあるため、好ましくない。

- 5 また、この工程において、V/I I I 比率は、第1及び第2の非晶質層の気相成長時のV/I I I 比率を超えて大とすることが好ましく、具体的には600以上2000以下とすることが好ましい。

化学量論的に硼素を富裕とした第2の非晶質層上には、p 形の伝導を付与する不純物（p 形不純物）を故意に添加せずともアンドープ状態でp 形リン化硼素結晶層を形成できる。例えば、トリエチル硼素（ $(C_2H_5)_3B$ ）/ホスフィン（ PH_3 ）/水素（ H_2 ）系MOCVD法により1025℃で成膜を行えば、キャリア（正孔）濃度 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度、抵抗率 $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の低抵抗のp 形リン化硼素結晶層をアンドープで形成することができる。

- 15 このように本発明ではアンドープでp 形リン化硼素結晶層を簡易に形成することができ好適であるが、珪素（Si）等のp 形不純物を添加して、p 形リン化硼素結晶層を形成することも差し支えない。珪素不純物は、硼素をリンに比較して富裕に含むリン化硼素結晶層ではp 形不純物として顕著に作用するため、これをドーピングすることによって低抵抗のリン化硼素結晶層を形成できる。珪素のドーピング源としては、シラン（分子式： SiH_4 ）、ジシラン（分子式： Si_2H_6 ）、四塩化珪素（分子式： $SiCl_4$ ）等のハロゲン化珪素化合物が挙げられ、 $Si_2H_6-H_2$ 混合ガス等の混合ガスを用いることもできる。

- 25 なお、珪素不純物は、リンを富裕とするリン化硼素結晶層ではn 形不純物として作用し、アクセプタ（acceptor）を電氣的に補償（compensation）するため、リンを富裕とする

リン化硼素層ではこれをドーピングすることは逆効果であり、高抵抗のリン化硼素層が形成されることとなる。

p 形上部クラッド層の表面には、p 形電極を設ける。p 形電極は、好ましくは、底面電極と p 形オーミック電極とから構成する。底面電極は、p 形上部クラッド層の表面に接触させる。

p 形上部クラッド層は、*as-grown* 状態で既に低抵抗であるため、素子を駆動するための電流（素子駆動電流）は、上部クラッド層から直下の領域に在る発光層に限定的に流通してしまう。素子駆動電流のこの短絡的な流通を回避するために、上部クラッド層の表面に接触する底面電極を、p 形上部クラッド層を成す p 形リン化硼素系半導体に対しオーミック接触性を呈しない、非オーミック性の材料から構成する。p 形電極の底面電極を構成する好適な材料として、例えば、第 I V 族元素を含む金・錫（ $Au \cdot Sn$ ）合金、または金・珪素（ $Au \cdot Si$ ）合金を例示できる。錫（ Sn ）は、リン化硼素を構成する硼素（ B ）及びリン（ P ）より原子半径が大きい。従って、アロイ（*alloy*）処理等に於いて、p 形リン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層の内部へ徒に熱拡散するのが避けられ、p 形リン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層の結晶性を良好に維持するに有効となる。

金・珪素（ $Au \cdot Si$ ）合金は、リン化硼素系半導体でより拡散し難い元素である珪素を含むため、珪素の熱拡散に因る p 形リン化硼素系半導体結晶層の乱雑化をより良く抑制できる。一方で、真空蒸着手段等の手段に依りそれを形成するに際し、金・錫合金の場合に比較してより高温の環境を要する。従って、p 形リン化硼素系半導体層、しいては、発光層の熱的な変性をより良く防止できる底面電極を形成するには、金・錫合金がより好適である。また、熱拡散に因り、p 形リン化硼素系半導体結晶層、ひいては、発光層が結晶

- 的に乱雑となるのを防止する意図では、金・珪素合金膜から底面電極を好適に形成できる。何れの合金膜を利用しても、p形電極の底面電極を非オーミック性の材料から構成することに依り、素子動作電流が、低抵抗のp形上部クラッド層を経由して直下の発光層へと
- 5 短絡的に流通するのを回避できる。

- また、底面電極を形成する材料として、ニッケル (Ni)、チタン (Ti)、バナジウム (V) 等の遷移金属も使用できる。特に、チタン (Ti) は、p形上部クラッド層をなすp形リン化硼素層と順方向電流に対し、高いショットキー障壁をもたらす上に、密着性
- 10 も大きいために底面電極を構成するに好適に利用できる。

底面電極に電氣的に接触させて、p形リン化硼素系半導体にオーミック接触をなす材料からなるp形オーミック電極を設置すれば、底面電極に依って流通を阻害された素子動作電流をp形上部クラッド層の広範囲に亘り拡散するに効果的となる。

- 15 例えて説明するに、p形クラッド層を経由して外部へ発光を取り出す方式のLEDにあつては、p形電極の射影領域に在る発光層からの発光は、p形電極に因り遮光されるため、外部へ効率的に取り出すのが難しい。底面電極上に、p形上部クラッド層とオーミック接触する材料からなるオーミック性電極を形成すれば、p形電極の
- 20 射影領域以外の素子動作電流を発光層の広範囲に平面的に流通できる。p形リン化硼素系半導体にオーミック接触する電極は例えば、第II族元素を含む金・ベリリウム (Au・Be)、金・亜鉛 (Au・Zn) 合金等から構成できる。特に、金・ベリリウム合金からは、底面電極との密着性に優れ、且つ、接触抵抗の低いオーミック
- 25 電極を形成できる。この様に非オーミック性材料からなる底面電極とオーミック性材料とを積層させてなるp形電極は、p形リン化硼素系半導体について接触抵抗が高い非オーミック材料から構成した

底面電極に依って、流通を阻害された素子動作電流を、p形電極の射影領域以外の、遮光されない、所謂、外部に開放された発光領域に流通させる作用を有する。開放された発光領域に広範囲に亘り素子駆動電流を均等に流通させるために、p形オーミック電極は、形状的にもまた間隔的にも開放された発光領域に於いて均等な電位分布が形成される様に配置するのが望ましい。この様にp形オーミック性電極を配置する手段は、発光領域面から均一な強度の発光をもたらす高発光強度のLEDをもたらすに貢献できる。

このオーミック電極は、底面電極の敷設領域以外のp形上部クラッド層の表面と接触する様に延在させて設けるのが好適である。例えば、発光素子の平面形状を中心として対称に延在させた線状の電極からオーミック電極を構成する。また、例えば、平面形状の中心から同心円状に、且つ互い電氣的に導通させた円環状の電極からオーミック電極を構成できる。これらの材料からなる所望の形状のオーミック電極に加工するには、公知のフォトリソグラフィー技法に依るパターンニング技術や選択エッチング技術を利用できる。

底面電極と、オーミック電極との中間に、遷移金属や白金(Pt)からなる中間層を設けると、上記の底面電極のショットキー接触性(非オーミック接触性)の機能を保持できる。遷移金属から構成される中間層は、オーミック電極を構成する材料成分の底面電極への拡散、侵入を抑制して底面電極のショットキー接触機能を維持させる役目を發揮する。中間層は、底面電極及びオーミック電極間に於ける各々の電極構成成分の相互拡散を最も効果的に防止できるモリブデン(Mo)またはニッケル(Ni)または白金(Pt)から構成するのが好ましいとする。また、中間層を成す遷移金属の厚さは、5nm以上で200nm以下とするのが適する。5nm未満の薄膜では、電極構成成分の相互拡散を十分に抑止するに至らず、底

面電極の電極を非ショットキー性接触性、例えばオーミック性接触となしてしまう場合が生ずる。一方で、中間層を200nmを超える厚膜から形成すると、それに接触して設けるオーミック電極とp形上部クラッド層との間隔が拡張される。このため、底面電極の周囲でオーミック電極とp形上部クラッド層との間に間隙が生じ、素子駆動電流の入力抵抗を増加させ不都合となる。

n形のIII族窒化物半導体からなる発光層と、発光層上にp形リン化硼素系半導体からなる上部クラッド層と、p形上部クラッド層に接触させてp形電極とが形成されて成るリン化硼素系半導体発光素子に於いて、n形III族窒化物半導体からなる発光層に接合させて設けられたリン化硼素系半導体から成る非晶質層は、発光層が熱的に劣化するのを防止する作用を有する。

また、n形III族窒化物半導体からなる発光層に接合させて設けられたリン化硼素系半導体から成る非晶質層は、発光層からの転位の伝搬を防止する作用を有する。

第1の非晶質層よりも高温で気相成長させたリン化硼素系半導体から成る第2の非晶質層は、as-grown状態で低抵抗のp形リン化硼素系半導体からなる上部クラッド層をもたらす下地層として作用する。

p形リン化硼素系半導体からなるp形上部クラッド層上に設けるp形電極にあつて、p形上部クラッド層を成すp形リン化硼素系半導体と非オーミック接触性をなす材料から構成した底面電極は、素子駆動電流を流通させる際の抵抗体として、外部へ発光を取り出すのが困難なp形電極の射影領域に在る発光層へ素子駆動電流が短絡的に流通するのを防止する作用を有する。

上記の底面電極と共にp形電極をなす、p形リン化硼素系半導体にオーミック接触するp形オーミック電極は、素子駆動電流を、外

部に開放された発光領域に優先的に流通させる作用を有する。

リン化硼素系半導体からなる第1の非晶質層は、リン化硼素系半導体からなる第2の非晶質層を接合させて設けるに際し、第2の非晶質層の気相成長を促進する「吸着サイト」を提供する下地層として働き、例えば、発光層との密着性に優れる第2の非晶質層をもたらす作用を有する。また、アンドープのリン化硼素系半導体から成る第1及び第2の非晶質層は、不純物の拡散、侵入に因る発光層の伝導形の反転等を回避する作用を有する。

化学量論的に硼素をリンに対し富裕に含む第2の非晶質層は、その化学当量的に不均衡な組成を、上部クラッド層を成す多結晶のリン化硼素層に伝承して、p形上部クラッド層をもたらすに好都合な多結晶のリン化硼素層をもたらす作用を有する。

リン化硼素系半導体からなるp形上部クラッド層に接触させて設ける、底面電極を非オーミック接触性の材料としたp形電極は、直下の領域への素子動作電流の流通を抑止して、発光を外部へ容易に取り出せる発光層に、素子動作電流を優先的に供給する作用を有する。特に、p形上部クラッド層の表面に接触させつつ延在させて設けたオーミック電極は、素子動作電流をp形上部クラッド層を介して発光層の広範囲に拡散させる作用を有する。

本発明に依れば、リン化硼素系半導体からなる非晶質層を介して成長させた低抵抗のp形リン化硼素系半導体層からp形上部クラッド層を構成することとしたので、高い強度の発光を、しかも長期に亘り高強度の発光をもたせる、整流特性に優れるリン化硼素系半導体発光素子を得ることができる。本発明のリン化硼素系半導体発光素子は、発光ダイオード等として有用である。

実施例 1

リン化硼素系半導体発光素子の例として、p形リン化硼素からな

る上部クラッド層とn形窒化ガリウムからなる発光層とのpn接合構造を有するpn接合型2重異種 (double hetero) 接合構造の発光ダイオード (LED) を製造した。製造したLEDの断面構造を図2に模式的に示す。

- 5 単結晶基板101としては、リン(P)ドーパn形{111}-
 珪素単結晶を用いた。はじめに、単結晶基板101の{111}表
 面に、トリエチル硼素 ($(C_2H_5)_3B$) / ホスフィン (PH_3) /
 水素 (H_2) 系常圧 (略大気圧) MOCVD法により、925℃に
 てアンドープのn形リン化硼素層からなる下部クラッド層102を
 10 気相成長させた。下部クラッド層102をなすn形リン化硼素層は、
 気相成長領域へ供給する原料の濃度比率、即ち、V/III比率
 ($= PH_3 / (C_2H_5)_3B$ 比率) を約 1.3×10^3 として形成し
 た。また、その層厚は300nmとし、キャリア濃度は 1×10^{19}
 cm^{-3} とした。以上のようにして形成された下部クラッド層102
 15 の室温での禁止帯幅は約3eVであった。

- 次いで、下部クラッド層102上に、トリメチルガリウム ($(CH_3)_3Ga$) / アンモニア (NH_3) / 水素 (H_2) 系常圧 (略大気
 圧) MOCVD法により、850℃にて層厚10nmの発光層10
 3を形成した。発光層103は、インジウム(In)組成比 ($= 1$
 20 $- X$) を互いに異にする複数の相からなる多相 (multi-phase)
 構造のn形窒化ガリウム・インジウム ($Ga_xIn_{1-x}N$)
 結晶により構成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) を利用した元素
 定量分析から、形成した発光層103の平均的なインジウム組成比
 ($= 1 - X$) は0.12 (12%) と求められた。

- 25 気相成長領域へのトリメチルガリウムの供給を停止して発光層1
 03の気相成長を終了させた後、アンモニア (NH_3) と水素との
 混合雰囲気内で単結晶基板101を450℃まで降温させた。然る

後、発光層103上に、 $(C_2H_5)_3B/PH_3/H_2$ 系常圧MOCVD法により、450℃にてアンドープのリン化硼素層からなる第1の非晶質層104を形成した。第1の非晶質層104は、硼素を化学量論的に富裕とするため、 $V/III (=PH_3/(C_2H_5)_3B)$ 比率を10として気相成長させた。また、その層厚は15nmとした。

気相成長領域への $(C_2H_5)_3B$ の供給を停止して第1の非晶質層104の形成を終了させた後、引き続き、気相成長領域に PH_3 と H_2 とを流通させつつ、単結晶基板101を1025℃まで昇温させた。

次に、第1の非晶質層104上に、 $(C_2H_5)_3B/PH_3/H_2$ 系常圧MOCVD法により、1025℃にてアンドープのリン化硼素層からなる第2の非晶質層105を形成した。第2の非晶質層105の気相成長時の V/III 比率は15とし、第2の非晶質層105を、化学量論的に硼素をリンに対し富裕に含むp形伝導層とした。また、その層厚は10nmとした。

第2の非晶質層105の気相成長を終了した後、気相成長領域への $(C_2H_5)_3B$ の供給量を一定に保持しつつ、 PH_3 の供給量のみを、 V/III 比率が1290となる様に増加させた。続いて、第2の非晶質層105上に、 $(C_2H_5)_3B/PH_3/H_2$ 系常圧MOCVD法により、1025℃にてアンドープでp形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層106を形成した。上部クラッド層106の層厚は600nmとした。1000℃超の高温下で、上記の如く V/III 比率を低くして気相成長させたため、形成された上部クラッド層106は、化学量論的に硼素を富裕に含むものとなった。また、この層の通常のホール(Hall)効果法にて測定される室温でのキャリア(正孔)濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、抵抗率は $5 \times$

$1.0^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、低抵抗の上部クラッド層（p形リン化硼素結晶層）が得られた。

- 5 気相成長領域への $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ の供給を停止して、上部クラッド層 106 の成長を終了した後、 PH_3 と H_2 との混合雰囲気中で、単結晶基板 101 を約 600°C まで降温させた。

以上のようにして、単結晶基板 101 上に、下部クラッド層 102 と、発光層 103 と、第 1 の非晶質層 104 と、第 2 の非晶質層 105 と、p 形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層 106 とを順次積層してなる積層体 20 を形成した。

- 10 得られた積層体 20 について分析を行ったところ、第 1 及び第 2 の非晶質層 104、105 の制限視野電子線回折像は、何れもハローなパターンであり、これらの層が非晶質層であることが確認された。これに対して、上部クラッド層 106 の制限視野電子線回折像は、 $\{111\}$ - 結晶層のパターンであり、上部クラッド層が p 形リン化硼素結晶層であることが判明した。
- 15

また、p 形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層 106 の明視野 TEM 像には、 $\langle 111 \rangle$ - 結晶方位に対して平行方向に双晶或いは積層欠陥の存在が認められたものの、ミスフィット転位は殆ど視認されなかった。

- 20 さらに、電界放射型 AES 分析による硼素 (B) とリン (P) イオンとの強度比率から、第 1 及び第 2 の非晶質層 104、105、並びに p 形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層 106 の硼素原子濃度は、リン原子濃度に対し約 0.5% 過剰であることが判明した。

- 25 次に、積層体 20 を形成した単結晶基板 101 を室温近傍の温度に冷却して、気相成長領域から取り出した後、積層体 20 の表面をなす p 形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層 106 上の略中

央部に、金・ベリリウム（Au 99質量%・Be 1質量%）合金からなる平面視円形状のp形オーミック（Ohmic）電極107を配置した。また、単結晶基板101の裏面全面には、アルミニウム・アンチモン（Al・Sb）合金からなるn形オーミック電極108を設けた。以上のようにして、平面視一辺約300 μ mの正方形形状のpn接合型DH構造のLEDを製造した。

p形及びn形オーミック電極107、108間に順方向（forward）に20mAの直流電流を通流した際の発光特性は、以下の通りであった。

- 10 (1) 発光色：青紫
- (2) 発光中心波長：約440nm
- (3) 輝度（チップ状態）：約6mcd
- (4) 順方向電圧：約3.5V

なお、p形及びn形オーミック電極107、108間に逆方向に10 μ Aの直流電流を通流した際の逆方向電圧は10Vであった。

さらに、近視野発光像から、発光層103の略全面から発光がもたらされているのが確認された。これは、本実施例では上部クラッド層106を低抵抗のp形リン化硼素結晶層により構成できたため、上部クラッド層106を介して、動作電流を発光層103の広範囲に拡散できたためと考えられる。また、本実施例では、III族窒化物半導体（窒化ガリウム・インジウム）からなる発光層上に、第1及び第2の非晶質層104、105を介してp形リン化硼素結晶層からなる上部クラッド層106を設ける積層構成としたため、局所的な耐圧不良（local breakdown）の少ない整流特性に優れたLEDが提供された。

実施例 2

図3にpn接合型ダブルヘテロ（DH）接合構造のLED12を

作製するに用いた積層構造体 1 3 の断面構造を模式的に示す。図 4 に図 3 の L E D の平面構造を模式的に示す。

単結晶基板 1 0 1 には、(0 0 0 1) - サファイア (α - Al_2O_3 単結晶) を使用した。単結晶基板 1 0 1 の (0 0 0 1) - 表面上に
 5 は、常圧 (略大気圧) 有機金属気相エピタキシー (MOVPE) 手段を利用して、n 形窒化ガリウム (GaN) からなる下部クラッド層 1 0 2 を堆積させた。下部クラッド層 1 0 2 は、トリメチルガリウム (分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) をガリウム (Ga) 源とし、また、アンモニア (分子式: NH_3) を窒素源として、1 0 5 0 °C で堆
 10 積した。下部クラッド層 1 0 2 をなす n 形 GaN 層のキャリア濃度は珪素 (Si) のドーピングにより $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に調整し、層厚は 2 8 0 0 nm とした。下部クラッド層 1 0 2 の成長を上記のガリウム源の供給を停止して終了させた後、窒素源 ($=\text{NH}_3$) と水素との混合雰囲気中で単結晶基板 1 0 1 の温度を 7 5 0 °C に降温さ
 15 せた。

然る後、上記のガリウム源と共にインジウム (In) 源のトリメチルインジウム (分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{In}$) とを用いて、n 形下部クラッド層 1 0 2 上に n 形窒化ガリウム・インジウム ($\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{N}$) から成る井戸層 1 0 3 a - 1 を形成した。井戸層 1 0 3
 20 a - 1 を構成する上記の窒化ガリウム・インジウム層は、インジウム組成を相違する複数の相 (p h a s e) から構成される多相構造層となっており、その平均的なインジウム組成は 0 . 1 0 (= 1 0 %) であった。井戸層 1 0 3 a - 1 の層厚は 1 0 nm とした。井戸層 1 0 3 a - 1 には、上記の $(\text{CH}_3)_3\text{Ga} / \text{NH}_3 / \text{H}_2$ 反応系
 25 常圧 MOCVD 手段により、7 5 0 °C で n 形窒化ガリウム (GaN) からなる障壁層 1 0 3 b - 1 を接合させて設けた。障壁層 1 0 3 b - 1 の層厚は、2 0 nm とした。障壁層 1 0 3 b - 1 には、上記

の多相構造の $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ から成る井戸層 103a-2 を再び、設けた。この井戸層 103a-2 の層厚は、量子井戸構造の発光層 103 を構成する終端の障壁層 103b-2 との接合により、より長波長の発光をもたらすに好都合となる伝導帯及び価電子帯の
 5 曲折したバンド (band) 構造を形成するために、先の井戸層 103a-1 より薄い 8 nm とした。次に、井戸層 103a-2 に接合させて、膜厚を先の障壁層 103b-1 と同一の 20 nm とする量子井戸構造の発光層の終端をなす障壁層 103b-2 を設けた。

井戸層と障壁層とを交互に 2 周期に亘り重層させて、量子井戸構造の発光層 103 を形成した後、窒素源 ($=NH_3$) と水素との混合雰囲気中で単結晶基板 101 の温度を 450℃ に降温させた。次に、上記の障壁層及び井戸層を気相成長させた温度よりも低温で、量子井戸構造の発光層 103 の終端をなす障壁層 103b-2 に接合させて、アンドープのリン化硼素 (BP) からなる第 1 の非晶質
 15 層 104 を設けた。リン化硼素からなる第 1 の非晶質層 104 は、トリエチル硼素 (分子式: $(C_2H_5)_3B$) / ホスフィン (分子式: PH_3) / H_2 反応系常圧 MOCVD 手段に依り設けた。第 1 の非晶質層 104 の層厚は 15 nm とした。第 1 の非晶質層 104 を形成した後、リン源 ($=PH_3$) と水素との混合雰囲気中で単結晶基
 20 板 101 の温度を 450℃ から 1025℃ に昇温させた。

次に、上記と同一の $(C_2H_5)_3B / PH_3 / H_2$ 反応系常圧 MOCVD 手段と気相成長装置を使用して、第 1 の非晶質層 104 に接合させて、第 1 の非晶質層 104 よりも高温で第 2 の非晶質層 105 を設けた。第 2 の非晶質層 105 を気相させる際の V / I I I 比
 25 率 ($=PH_3 / (C_2H_5)_3B$) は 16 に設定したことに依り、第 2 の非晶質層 105 は硼素 (B) をリン (P) に対して化学量論的に富裕に含む p 形伝導層となった。この高温で気相成長させた第 2 の

非晶質層 105 の層厚は 15 nm とした。

引き続き、1025℃で、上記と同一の $(C_2H_5)_3B/PH_3/H_2$ 反応系常圧 MOCVD 手段と気相成長装置を使用して、第 2 の非晶質層 105 に接合させて、アンドープで p 形のリン化硼素単結晶層を上部クラッド層 106 として設けた。上部クラッド層 106 をなすアンドープで p 形のリン化硼素単結晶層の層厚は 580 nm とした。

上部クラッド層 106 の気相成長を終え、積層構造体 13 の形成をした後、積層構造体 13 を室温近傍の温度に冷却した。その後、p 形上部クラッド層 106 及び発光層 103 について、電気的或いは結晶構造的に評価した。p 形上部クラッド層 106 は、一般の電解 C-V (容量-電圧) 法に依って計測されたキャリア濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とする、as-grown 状態で既に、低抵抗の p 形導電層であった。一般的な断面 TEM 技法を利用して計測された転位密度は平均して、 $1 \times 10^3 / \text{cm}^2$ 未満であった。転位密度を $1 \times 10^2 / \text{cm}^2$ 以下とする領域も部分的に存在していた。一方、発光層 103 を構成する障壁層 103b-1, 2 及び井戸層 103a-1, 2 の内部の転位密度は約 $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ であった。また、量子井戸構造の発光層をなす障壁層及び井戸層の層厚に変化は無く、特に、非晶質層とヘテロ (異種) 接合をなす最終端の障壁層の内部には、高温での GaN の分解に起因する微小な空洞の発生も認められなかった。特に、本実施例では、量子井戸構造の最終端をなす障壁層に接合する第 1 の非晶質層と、その第 1 の非晶質層に接合させてより高温で成長させた第 2 の非晶質層、及びそれを下地層として形成した p 形リン化硼素からなる上部クラッド層のいずれをもアンドープ層から形成したために、ドーピングした不純物の拡散に因る障壁層と井戸層との接合界面の乱雑化も抑制されていた。

積層構造体 1 3 の表層をなす p 形上部クラッド層 1 0 6 の中央部には、p 形電極 2 0 4 を配置した。p 形電極 2 0 4 の底面電極 2 0 4 a は、p 形リン化硼素単結晶について非オーミック性の接触をなす金・錫 (A u 9 8 質量%・S n 2 質量%) 合金から構成した。底面電極 2 0 4 a の平面形状は円形とし、直径は $130\text{ }\mu\text{m}$ とした。底面電極 2 0 4 a 上には、金・ベリリウム (A u 9 9 質量%・B e 1 質量%) からなる p 形オーミック電極 2 0 4 b を設けた。p 形オーミック電極 2 0 4 b は、図 4 に示される如く、互いに直交する幅を $60\text{ }\mu\text{m}$ とする 2 本の帯状の電極から構成した。帯状の電極 2 0 4 b が直角に交差する交差点と、円形の底面電極 2 0 4 a の平面形状の中心点は一致させた。また、帯状電極 2 0 4 b は、L E D 1 2 の外部に開放された発光領域 2 0 5 に延在させて設けた。更に、結線 (ボンディング) 用の台座 (p a d) 電極とするために、底面電極 2 0 4 a 及び底面電極 2 0 4 a 上に在る帯状電極 2 0 4 b 上には、厚さ約 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ の金 (A u) の真空蒸着膜 2 0 4 c を被着させた。一方の n 形電極 1 0 8 は、メタン (分子式: CH_4) / アルゴン (元素記号: A r) / H_2 混合ガスを使用するプラズマエッチング法により、図 4 に示す如く、不要部分を除去して、下部クラッド層 1 0 2 を露出させた後、その露出させた表面に図 3 及び図 4 に示す如く配置した。

上記の構成からなる p 形電極 2 0 4 を備えた一辺を $300\text{ }\mu\text{m}$ の平面形状を正方形とする L E D 1 2 に順方向に素子駆動電流を流通し発光特性を確認した。L E D 1 3 からは中心の波長を 442 nm とする青色帯光が放射された。発光スペクトルの半値幅は 120 m e V であった。一般的な積分球を利用して測定される樹脂モールド以前のチップ (c h i p) 状態での輝度は 7 mcd であった。また、p 形電極 2 0 4 を

転位密度が特に小さいp形リン化硼素からなる上部クラッド層106に接触させて設ける構成としたため、従来例に見られる如くの転位を介して、素子駆動電流が短絡的に量子井戸構造の発光層103へ流通してしまうことに因る微小な発光輝点の発生は認められなかった。近視野発光パターンからしても、発光強度は外部に開放された発光領域205の略全面で均一となった。

また、低転位密度のp形リン化硼素からなる上部クラッド層106に接触させてp形電極204を設ける構成としたため、局所的な耐圧不良(local breakdown)も認められなかった。このため、順方向電流を20mAとした際の順方向電圧(所謂、 V_f)を約3Vとし、逆方向電流を10 μ Aとした際の逆方向電圧(V_r)は8V以上とする良好な整流特性のLED12が提供された。

実施例3

図5に本実施例に記載したLED30の断面構造を模式的に示す。また、図6にLED30の平面模式図を示すが、図5の断面図は図6に示す破線A-A'に沿った断面を示したものである。単結晶基板301には、リン(P)ドーブでn形の(111)-Si単結晶を使用した。単結晶基板301の(111)-表面上には、常圧(略大気圧)有機金属気相成長(MOCVD)手段を利用して、アンドーブでn形のリン化硼素単量体(BP)からなる下部クラッド層302を堆積させた。n形下部クラッド層302は、トリエチル硼素(分子式: $(C_2H_5)_3B$) / ホスフィン(分子式: PH_3) / 水素(H_2)反応系により950 $^{\circ}C$ で形成した。n形下部クラッド層302の層厚は、波長430nm~460nmの青色帯光について40%以上の反射率を得るために、240nmとした。n形下部クラッド層302の気相成長を上記の硼素源の供給を中断した後、

ホスフィン (PH_3) と水素 (H_2) の混合雰囲気中で Si 単結晶基板 301 の温度を 825°C に降温した。

然る後、トリメチルガリウム (分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$) / トリメチルインジウム (分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{In}$) / アンモニア (分子式: NH_3) / H_2 反応系常圧 MOCVD 手段により、n 形窒化ガリウム・インジウム ($\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$: $0 \leq x \leq 1$) 層を発光層 303 として n 形下部クラッド層 302 に接合させて設けた。n 形発光層 303 をなす窒化ガリウム・インジウム層は、インジウム組成比 ($= 1 - x$) を相違する複数の相 (phase) から成る多相構造 (multiphase) の $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$ 層から構成した。インジウムの平均的な組成比は 0.06 ($= 6\%$) であった。この n 形 $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ 層からなる発光層 303 の層厚は 50 nm とした。 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ 及び $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ の供給を停止して、n 形 $\text{Ga}_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ 層の気相成長を終了させた。

NH_3 と H_2 との混合雰囲気中で、単結晶基板 301 の温度を 1000°C に昇温した後、発光層 303 上に、上記の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ / PH_3 / H_2 反応系常圧 MOCVD 手段に依り、アンドープのリン化硼素層からなる第 1 の非晶質層 304 を形成した。第 1 の非晶質層 304 は、V / III 比率 ($= \text{PH}_3 / ((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B})$) を 40 とし

て気相成長させた。この条件下で気相成長させたリン化硼素非晶質層のアクセプタ濃度は、一般の電解 C (容量) - V (電圧) 法に依れば、 $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、一般のホール (Hall) 効果測定法に依れば、室温でのキャリア (正孔) 濃度は、 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ であった。第 1 の非晶質層 304 の層厚は 12 nm とした。

硼素源として使用した $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ の供給を一旦、停止して第 1 の非晶質層 304 の気相成長を終了させた後、リン源の PH_3 と

H₂とを流通しつつ、単結晶基板301の温度を1050℃に上昇させた。次に、第1の非晶質層304上に、アンドープのリン化硼素からなる第2の非晶質層305を(C₂H₅)₃B/PH₃/H₂反応系常圧MOCVD手段により形成した。第2の非晶質層305は、第1の非晶質層304より高いキャリア(正孔)濃度とするため、V/I I I比率は21として成長させた。この条件下で気相成長させたアンドープのリン化硼素非晶質層のアクセプタ濃度は、一般の電解C(容量) - V(電圧)法に依れば、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、一般のホール(Hall)効果測定法に依れば、室温でのキャリア(正孔)濃度は、 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。アンドープの第2の非晶質層305の層厚は12 nmとした。

引き続き、(C₂H₅)₃B/PH₃/H₂反応系常圧MOCVD手段に依り、1025℃で、第2の非晶質層305上にアンドープのp形リン化硼素からなる上部クラッド層306を設けた。p形リン化硼素からなる上部クラッド層306を気相成長させる際のV/I I I比率は、第1の非晶質層304よりも高く、第2の非晶質層305と同一の21とした。アンドープのp形リン化硼素からなる上部クラッド層のアクセプタ濃度は、一般の電解C(容量) - V(電圧)法に依り $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ と測定された。また、一般のホール(Hall)効果測定法に依れば、室温でのキャリア(正孔)濃度は、 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、抵抗率は $5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。p形リン化硼素からなる上部クラッド層306の層厚は580 nmとした。硼素源の(C₂H₅)₃Bの供給を停止してアンドープのp形リン化硼素からなる上部クラッド層306の気相成長を終了した後、PH₃とH₂との混合雰囲気中で約650℃迄、冷却した。引き続き、室温迄水素気流中で冷却した。

冷却後、リン化硼素非晶質層304、305及びp形リン化硼素

からなる上部クラッド層 306 の結晶構造を解析した。リン化硼素非晶質層 304, 305 からは、明瞭な X 線回折ピークは出現せず、また、電子線回折パターンもハローであった。p 形リン化硼素からなる上部クラッド層 306 からの X 線反射回折パターンには、主たる回折ピークとして、閃亜鉛鉱結晶型のリン化硼素の (111) 結晶面からの (111) - 回折ピークに加え、(311) - 及び (110) - 回折ピーク等の副次的なピークも出現した。また、電子線回折パターン上には、リン化硼素の 111 - 結晶面に対応する回折点 (spot) が 111 - 回折環上に多く出現した。これより、p 形リン化硼素からなる上部クラッド層 306 は多結晶層であるのが示された。また、断面 TEM 技法に依る内部観察では、p 形リン化硼素からなる上部クラッド層 306 は、 $\langle 110 \rangle$ 結晶方位に関して配向を僅かに相違する柱状の (111) - 結晶が集合した多結晶層であると認められた。p 形リン化硼素からなる上部クラッド層 306 の表面迄多結晶のままで、単結晶層は形成されていなかった。一方、下部クラッド層 302 をなす n 形リン化硼素層の表層部は、(111) - 結晶面からなる単結晶層となっていた。

多結晶のリン化硼素からなる上部クラッド層 306 は、低抵抗であったため、従来の如く of 低抵抗層となすための煩雑な熱処理を施工せず、その表面の中央部には、チタン (Ti) からなる底面電極 307a を設けた。チタン (元素記号: Ti) は一般的な電子ビーム (beam) 蒸着法で形成し、層厚は 60 nm とした。直径を 130 μ m とする平面形状を円形とする底面電極 307a には、それに接触させて白金 (元素記号: Pt) から成る中間層 307b を設けた。中間層 307b を成す白金層は Ti と同じく電子ビーム蒸着法で形成し、その層厚は 30 nm とした。更に、中間層 307b に接触させて、金・ベリリウム (Au・Be) 合金からなる p 形オー

ミック電極 307c を設けた。p 形オーミック電極 307c は、底面電極 307a の周辺に於いて多結晶の p 形リン化硼素からなる上部クラッド層 306 の表面に接触し、且つ、p 形リン化硼素からなる上部クラッド層 306 の表面に図 6 に示す如く、素子の外縁部に
5 棒状に且つ線状に配置した。棒状電極 307c-1 と線状電極 307c-2 を構成する Au・Be 電極の線幅は $60\mu\text{m}$ とした。p 形電極 307 は Ti 底面電極 307a / Pt 中間層 307b / Au・Be オーミック電極 307c の 3 層構造から構成した。

n 形 (111) - 珪素 (Si) 単結晶基板 301 の裏面の略全面
10 には、アルミニウム・アンチモン (Al・Sb) 合金からなるオーミック性の n 形電極 308 を設けた。pn 接合型 DH (double hetero) 構造の LED 30 を構成した。両オーミック電極 307, 308 間に順方向に 20 ミリアンペア (mA) の動作電流を通流したところ、LED 30 からは波長を約 440nm とする
15 青紫帯光が発せられた。一般的な積分球を利用して測定されるチップ (chip) 状態での輝度は 8 ミリカンデラ (mcd) であった。また、ショットキー接触性の底面電極 307a を配置して、p 形電極 307 の直下の発光層 303 への短絡的な流通が阻害された素子動作電は、p 形オーミック電極 307c に依って、p 形上部クラ
20 ッド層 306 の全面に拡散させられたため、p 形クラッド層 306 の略全面から均一な強度の発光が呈された。特に、多結晶のリン化硼素層から構成し、発光層 303 に印可される歪みを緩和したため、素子駆動電流の長期通電に因る発光強度の変化を認められなかった。順方向電流を 20 mA とした際の順方向電圧 (所謂、 V_f) を
25 約 3 V とし、逆方向電流を $10\mu\text{A}$ とした際の逆方向電圧 (V_r) は 8 V 以上とする良好な整流特性が発現された。

クレーム

1. 導電性または高抵抗の単結晶基板の表面上に、順次、 n 形の化合物半導体からなる n 形下部クラッド層と、 n 形のIII族窒化物半導体からなる n 形発光層と、該発光層上に設けた p 形のリン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を備え、該 p 形上部クラッド層に接触させて p 形電極とが形成されてなるリン化硼素系半導体発光素子に於いて、 p 形上部クラッド層が、該 n 形発光層との中間に設けた、リン化硼素系半導体から成る非晶質層を介して設けられている、ことを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子。

2. 非晶質層が、 n 形発光層に接する第1の非晶質層と、該第1の非晶質層より高いキャリア濃度の p 形リン化硼素系半導体からなり p 形上部クラッド層に接する第2の非晶質層を含む多層構造を有する、ことを特徴とする請求項1に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

3. 第1の非晶質層が、 n 形発光層よりも低温で成長されたリン化硼素系半導体から構成されている、ことを特徴とする請求項2に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

4. 第1の非晶質層が、層厚を 2 nm 以上で 50 nm 以下とする、アンドープのリン化硼素から構成されている、ことを特徴とする請求項2に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

5. 第2の非晶質層が、該第1の非晶質層よりも高温で成長された p 形のリン化硼素系半導体から構成されている、ことを特徴とする請求項2に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

6. 第2の非晶質層が、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を 5

$\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ層厚を2 nm以上で450 nm以下とする、アンドープで非晶質のp形リン化硼素から構成されている、ことを特徴とする請求項2に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

5 7. p形上部クラッド層が、転位密度を、該n形発光層を成すIII族窒化物半導体の転位密度以下とするp形リン化硼素系半導体から構成されている、ことを特徴とする請求項1に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

10 8. p形上部クラッド層が、室温でのアクセプタ濃度を $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、室温でのキャリア濃度を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下とし、且つ室温での抵抗率を $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下とする、アンドープで多結晶のp形リン化硼素から構成されている、ことを特徴とする請求項1に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

15 9. p形上部クラッド層に設けるp形電極が、p形上部クラッド層を成すp形リン化硼素系半導体と非オーミック接触性を成す材料から構成された、p形上部クラッド層の表面に接触する底面電極と、該底面電極に電氣的に接触し、且つp形上部クラッド層の表面とも接触する様に延在させた、p形リン化硼素系半導体にオーミック
20 接触するp形オーミック電極とから構成されている、ことを特徴とする請求項1に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

25 10. p形オーミック電極が、該底面電極が形成されていないp形上部クラッド層の表面上に帯状電極として延在させて設けられている、ことを特徴とする請求項9に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

11. 底面電極が、金・錫(Au・Sn)合金又は金・珪素(Au・Si)合金から構成されている、ことを特徴とする請求項9に

記載のリン化硼素系半導体発光素子。

12. 底面電極が、チタン (Ti) から構成されている、ことを特徴とする請求項9に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

13. p形オーミック電極が、金・ベリリウム (Au・Be) 合金又は金・亜鉛 (Au・Zn) 合金から構成されている、ことを特徴とする請求項9に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

14. p形オーミック電極が、ニッケル (Ni) 又はその化合物から構成されている、ことを特徴とする請求項9に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

15. 15. p形オーミック電極と底面電極との中間に、遷移金属からなる中間層が設けられている、ことを特徴とする請求項9に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

16. 中間層がモリブデン (Mo) 又は白金 (Pt) から構成されている、ことを特徴とする請求項15に記載のリン化硼素系半導体発光素子。

17. 導電性または高抵抗の単結晶基板の表面上に、順次、n形の化合物半導体からなるn形下部クラッド層と、n形のIII族窒化物半導体からなるn形発光層と、該発光層上に設けたp形のリン化硼素系半導体からなるp形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を形成し、該p形上部クラッド層に接触させてp形のオーミック電極を形成するリン化硼素系半導体発光素子の製造方法に於いて、n形発光層上に、気相成長手段に依り設けた、リン化硼素系半導体から成る非晶質層を介してp形のリン化硼素系半導体層からなるp形上部クラッド層を気相成長手段に依り形成する、ことを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

18. 導電性または高抵抗の単結晶基板の表面上に、順次、n形の化合物半導体からなるn形下部クラッド層と、n形のIII族窒

化物半導体からなる n 形発光層と、該発光層上に設けた p 形のリン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を形成し、該 p 形上部クラッド層に接触させて p 形のオーミック電極を形成するリン化硼素系半導体発光素子の製造方法に於いて、n 形発光層上に、気相成長手段に依り設けた、リン化硼素系半導体から成る第 1 の非晶質層を形成し、第 1 の非晶質層に接合して第 1 の非晶質層より高いキャリア濃度の非晶質の p 形リン化硼素系半導体から成る第 2 の非晶質層を気相成長手段に依り形成し、第 2 の非晶質層に接合させて p 形のリン化硼素系半導体層からなる p 形上部クラッド層を気相成長手段に依り形成する、ことを特徴とするリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

19. 第 1 の非晶質層を、気相成長領域に供給する硼素源とする硼素含有化合物とリン源とするリン含有化合物との濃度比率（所謂、V/I I I 比率）を 0.2 以上で 50 以下として、250℃を超え、750℃未満の温度に保持した該 n 形発光層上に気相成長手段に依り形成する、ことを特徴とする請求項 18 に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

20. 第 2 の非晶質層を、1000℃以上で 1200℃以下の温度に保持された第 1 の非晶質層上に、第 1 の非晶質層を気相成長させる際の V/I I I 比率を超える V/I I I 比率で気相成長させる、ことを特徴とする請求項 18 に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

21. p 形上部クラッド層を、750℃以上で 1200℃以下の温度で、V/I I I 比率を 600 以上で 2000 以下として気相成長させる、ことを特徴とする請求項 18 に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

22. 第 1 の非晶質層及び第 2 の非晶質層並びに p 形上部クラッ

ド層を、何れも、リン化硼素（B P）から構成する、ことを特徴とする請求項 18 に記載のリン化硼素系半導体発光素子の製造方法。

23. 請求項 1 に記載のリン化硼素系半導体発光素子からなる発光ダイオード。

リン化硼素系半導体発光素子、その製造方法及び発光ダイオード

開示内容の要約

- 5 導電性または高抵抗の単結晶基板の表面上に、順次、 n 形の化合物半導体からなる n 形下部クラッド層と、 n 形のIII族窒化物半導体からなる n 形発光層と、該発光層上に設けた p 形のリン化硼素系半導体からなる p 形上部クラッド層とから構成される異種接合構造の発光部を備え、該 p 形上部クラッド層に接触させて p 形のオーミック電極とが形成されてなるリン化硼素系半導体発光素子であって、 p 形上部クラッド層が、該 n 形発光層との中間に設けた、リン化硼素系半導体から成る非晶質層を介して設けられていることを特徴とする。このリン化硼素系半導体発光素子は、順方向電圧或いは閾値が低く、耐逆方向電圧に優れる。
- 10